ジルコニア電解質における酸素イオン伝導に及ぼす応力の効果

栗原正也, 荒木稚子, 荒居善雄

Stress effect on ionic conductivity of zirconia electrolyte

Masaya Kuribara, Wakako Araki, Yoshio Arai

Graduate school of Science and Engineering, Saitama University
Shimookubo, Saitama-shi, Saitama, Japan

The oxygen-ionic conductivity of yttria stabilized zirconia electrolyte subjected to the tensile stress was investigated in the present study. 14mol%-yttria stabilized zirconia single crystal specimens were prepared. The tensile stress was applied in parallel to the crystal axes of the <100> and <110> directions at various temperatures. The applied tensile stress in both directions clearly increased the ionic conductivity. The improvement of the conductivity was large especially when the stress was applied in the <100> direction and also at lower temperatures.

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell, Ionic Conductivity, Tensile Stress Yttria Stabilized Zirconia

1. 結 論

近年深刻化している環境問題を解決するため、高効率で環境負荷の小さいエネルギー変換技術の開発が進められている。中でも燃料電池は発電効率がよく、環境負荷が小さいという特徴を有する。

イットリア安定化ジルコニア (YSZ, Yttria Stabilized Zirconia) は、固体酸化物型燃料電池 (SOFC, Solid oxide fuel cell) の代表的な電解質である。SOFC単セルは、この電解質および電極である燃料極と空気極より構成される。そのためセル作製の際には電極、電解質間に残留応力が発生し、また高温下で移動する際に電極と電解質の熱膨張率の差異により熱応力が発生する。しかし、現在までにこのような内部応力が発電効率に与える影響については明らかにされていない。

本研究では、SOFCの想定稼働温度である高温化で応力を負荷し、応力のイオン伝導率への影響を明らかにすることを目的とする。

2. 実 験

2.1 試験片

YSZは 1273K程度的高温下において酸素イオンの良電体となる。立方晶安定化ジルコニアは O^{2-} イオンと Zr^{4+} イオンが蛍石型をとり、4価のジルコニウムイオンの一部を3価のイットリウムイオンで固溶置換して構造を安定化している。このとき、結晶の電気的中性を保つために O^{2-} イオンがその分だけ抜けて空格子点が出る。高温下においては、 O^{2-} イオンはこの空格子点を介して移動できるのでYSZは高い酸素イオン伝導性を示す。

本研究では、安定化剤であるイットリウム含有量が 14mol%である単結晶2種類を用いる。単結晶は結晶方位が異なり、それぞれ引張荷重方向に対して<100>、<110>である。

試験片の形状を図1に示す。また、平行部の寸法を表1に示す。

Fig.1 Specimen overview

Table.1 Size of specimen

Span(mm)	Width(mm)	Thickness(mm)
1.5	0.1	0.1

2.2 実験方法

図2に引張荷重下での測定方法を示す。図のように試験片を白金線で巻き、赤外線炉（アルバック理工株式会社 E410-P）内で試験片を引張試験機（島津製作所 AGS-H）と接続したアルミナ製治具で挟み、ケミカルインピーダンスメーター（3532-80 日置電気株式会社製）を使用し、交流4端子法によるイオン伝導率の測定を行った。

負荷条件は、1Nから20Nの間で負荷、除荷を3回繰り返す。これを873K、973K、1073K、1173Kそれぞれで行う。

Fig. 2 Schematic image of the experiment

3. 実験結果

図3、4に<100>、<110>の973K、引張荷重下での応力-イオン伝導率の関係それぞれ示す。また、図5に引張荷重下での測定温度における1Nから20N間のイオン伝導率の変化率を示す。

Fig. 3 Stress-ionic conductivity relationship of <100> at 973K

Fig. 4 Stress-ionic conductivity relationship of <110> at 973K

Fig. 5 Improvement of the conductivity by the tensile stress

<100>、<110>の引張荷重下では、どちらも応力の増加と共にイオン伝導率が向上することが分かる。

1Nから20N間のイオン伝導率の向上率は、<100>の方が<110>よりも大きく、高温下よりも低温下の方が大きい傾向がある。

この原因として考えられることは、YSZに引張荷重を負荷することで、YSZ内で歪みが生じ、それが酸素イオンの移動に促進に寄与したと考えられる。また低温下では、酸素イオンとY³⁺イオンとの複合体形成などにより、拡散係数が低いことが、高い向上率に関係すると考えられる。

文 献

- (1) Araki, W., Imai, Y., Adachi, T., Mechanical stress effect on oxygen ion mobility in 8mol % yttria stabilized zirconia electrolyte, *Journal of the European ceramic society* 29 (2009) 2275~2279
- (2) Araki, W., Arai, Y., Oxygen diffusion in yttria stabilized zirconia subjected to uniaxial stress, *Solid State Ionics* 181 (2010) 441~446